

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-161029

(43)Date of publication of application : 04.07.1988

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 55/12
// C08K 3/26
C08L 67/02
B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : 61-315114

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.12.1986

(72)Inventor : NAGATA RYUICHI

KITAURA KOICHI

SUZUKI MASARU

(54) WHITE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled film having a specific whiteness of raw polymer chip and a specific void ratio of the film, by melting and extruding polymer chips produced by adding a specific amount of fine calcium carbonate powder to polyethylene terephthalate and biaxially drawing the produced film.

CONSTITUTION: Polymer chips produced by adding 5W30wt.%, preferably 8W25wt.% calcium carbonate fine powder (preferably having an average particle diameter of 0.3W1.5 μ m) to a polyethylene terephthalate (preferably containing \geq 90mol% ethylene terephthalate unit) are extruded in molten state and biaxially drawn (at an areal draw ratio of 9W15) to obtain the objective film having high reflectivity of light and excellent whiteness and satisfying the formulas $\alpha \geq 45$ (preferably $\alpha \geq 50$), $7 \leq \beta \leq 30$ (preferably $10 \leq \beta \leq 25$) and $\alpha \cdot \log \beta \geq 65$, where in α (%) is whiteness of the chip and β (%) is void ratio of the film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application].

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

④ 日本国特許庁 (JP)

⑤ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報 (A) 昭63-161029

⑦ Int. Cl.	説別記号	序内整理番号	⑧ 公開 昭和63年(1988)7月4日
C 08 J 5/18	C E S	8720-4F	
B 29 C 55/12		7446-4F	
C 08 K 3/26	C A C	6845-4J	
C 08 L 67/02	K J R	6904-4J	
B 29 K 67/00			4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)
B 29 L 7/00			

⑨ 発明の名称 白色ポリエチレンテレフタレートフィルム

⑩ 特 願 昭61-315114

⑪ 出 願 昭61(1986)12月25日

⑫ 発明者 永田 隆一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑬ 発明者 北浦 好一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑭ 発明者 細木 勝 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

⑮ 出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明細書

1. 発明の名称

白色ポリエチレンテレフタレートフィルム

2. 特許請求の範囲

ポリエチレンテレフタレートに炭酸ガスを吸収させるために、炭酸カルシウムを5~20wt%含有させたポリマチップを導入し出し、二軸延伸したフィルムであって、該ポリマチップの白色度を8%、二軸延伸後のフィルムのポイド率を10%としたとき、

a ≈ 45

7 ≈ 630

a · log b ≈ 65

を満足することを特徴とする白色ポリエチレンテレフタレートフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔技術上の利用分野〕

本発明は、白色ポリエチレンテレフタレートフィルムに関するものであり、さらに詳しくは、X線対感性、白板、カード、印西紙、ラベルなどの基材として好ましく用いられる白色ポリエチレン

テレフタレートフィルムに関するものである。

〔従来の技術〕

従来、白色の遮光粒子をポリエチレンテレフタレートに加えて白色フィルムを得ることはよく知られている。例えば、溴化チタンを多量に添加した例(特開昭59-8782号)や硫酸バリウムを多量に添加した例(特公昭60-30930号)などがある。さらに特公昭63-12013号公報には多量の炭酸カルシウムを添加することが示されている。

〔発明が解決しようとする問題〕

しかし、上記従来の技術において、溴化チタンは380nm以下の可視光を急速に吸収するため遮光性を有し白色性が劣る。また、450nm以下の可視光高反射率が必要とされるX線対感性用基材として不適足である。

また、硫酸バリウムは分散が難しい上、遮光性があり白色性が劣る。さらに、炭酸カルシウムを多く多量にポリエチレンテレフタレートに添加しても粒子の凝集を生じやすく、黄緑色した白色性の劣るフィルムとなり実用化に至っていない。

特開昭63-161029 (2)

本発明は、かかる問題点を解決し、X線増感紙、白板を始め、カード、印画紙、ラベルなどの基材として、可視光の高反射率を達成し、白色性に優れる白色ポリエチレンテレフタレートフィルムを提供することを目的とするものである。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、ポリエチレンテレフタレートに微粒子状炭酸カルシウムを5~30wt%含有させたポリマチップを密詰押し出し、二軸延伸したフィルムであって、該ポリマチップの白色度を8%、二軸延伸後のフィルムのボイド率を1%としたとき、

a ≥ 45

7 ≤ b ≤ 30

a · 100b ≥ 65

を測定することを特徴とする白色ポリエチレンテレフタレートフィルムである。

本発明におけるポリエチレンテレフタレート（以後PETと略す）とは、エチレンテレフタレート単位が89モル%以上、好ましくは90モル%以上であるものをいう。もちろん、上記範囲

%以下が好ましい。

また、PETに添加する白色系粒子、シリカ、硫酸カルシウム、アルミナ、炭化マグネシウムなど種々検討したが、密詰密度の低下が大きく製膜が不良であったり、分散が難しかったり、着色を起こしたりして好ましくなかった。

本発明においては、かかる微粒子状炭酸カルシウムをPETに5~30wt%、好ましくは8~25wt%含有させる。含有量がこの範囲より少ないと可視光の高反射率が達成できず、白色性も劣る。一方、多過ぎると分散不良や延伸時に破れを生じ好ましくない。

本発明でいうチップの白色度とは、JIS L 1073の方法に基づいて、カラーマシン（東洋理化製）でハンター値（L, a, b）を測定し算出した値である。

本発明における二軸延伸とは、機界公認の方法に従った同時に延長または逐次の二軸延伸をいい、ボイドの生成、さらにはフィルムの強度、寸法安定性付与などの上からも必要なものである。

内で、他種のジカルボン酸成分（例えば、イソフタル酸、アゼビン酸、セバシン酸など）あるいはクオール成分（例えば、ジエチレンクリコール、ポリエチレンクリコール、ネオペンチルグルコールなど）が共混せられていてもよい。また、このPETの中には公知の各種添加剤、例えば、軟化防止剤、消泡剤、着色防止剤などが添加されていてもよい。

微粒子状炭酸カルシウムとは、平均粒径が0.1~4μm、好ましくは0.3~1.5μmであるものを含い、この範囲を外れると可視光の高反射率が得られない傾向にある。炭酸カルシウムとしては、天然品と合成品、さらには、その結晶タイプとしてカルサイト、アラゴナイト、バテライトなどが挙げられるが、いかなるものであってもよい。また、炭酸カルシウムは、ステアリン酸やドテシルベンゼンスルホン酸ソーダなどで表面処理されていてもよく、さらには、炭化マグネシウム、炭化アルミニウム、二酸化ケイ素などの不純分が多少含まれていてもよい。但し、不純分の含有量は10

本発明でいうボイド率とは、フィルム中の空洞率をいいASTM-D1505-68（溶液にはN-ヘプタン、脂液には四塩化炭素を用いた）によってフィルム密度を測定し求めた。

本発明において、チップの白色度を8%、フィルムのボイド率を1%とした時、これらによる関係式はa · 100b ≥ 65、好ましくはa · 100b ≥ 70である。（ここで用いる100は活用対数である）この範囲を外れると可視光の高反射率が得られず白色性の劣ったものとなる。さらに、上記において、aは、45%以上、好ましくは50%以上である。aがこの値より小さくと実質的に高反射率が得られず、白色性も劣り好ましくない。また、bの範囲は7~30%、好ましくは10~25%である。bがこの範囲より小さくと高反射率が得られなかったり、白色性が劣ったりする。一方、bがこの範囲より大きくなると製膜時に破れを生じ易く好ましくない。

次に本発明フィルムの製造方法について述べるが、これはあくまで具体例であり、本発明内容を

特開昭63-161029 (3)

拘束するものではない。

本発明の微粒子状炭酸カルシウムをPETに含有させる方法としては、混合時添加法やドライブレンズ法などがあるが、粒子分散が比較的容易な混合時添加法がよい。まずPETの混合反応系に微粒子状炭酸カルシウムを添加するに当ってリン化合物を、得られるPETに対して0.03~1.5wt%、好ましくは0.1~1wt%添加する。リン化合物がこの範囲より少ないとポリマチップの白色度が低下したり、微粒子状炭酸カルシウムの分散性が不良となる傾向がある。一方、リン化合物がこの範囲より多いと混合反応性が低下し、ポリマの極限粘度の低下や軟化点の低下を起こし好ましくない。ここでいうリン化合物とは、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体などによく、具体的にはリン酸、亜リン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリアチルエステル、リン酸トリフェニルエ斯特ル、リン酸モノあるいはグメチルエ斯特ル、亜リン酸トリメチルエ斯特ルなどをあげることができる。中でもリン酸、亜リン

酸およびそれらのエステル形成性誘導体が特に好ましい。

本発明の微粒子状炭酸カルシウムおよびリン化合物の混合反応系への添加時間はいずれであってもよく、好ましくはPET製造時のエステル化もしくはエステル交換反応前から混合初期の間であり、さらに好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了時点から混合初期の間である。

また、微粒子状炭酸カルシウムとリン化合物の混合反応系への添加方法としては特に規定されるものでなく、微粒子状炭酸カルシウムとリン化合物を同時にあるいは混合して添加してもよい。

ポリエステル反応系へ添加する炭酸カルシウムおよびリン化合物は粉体あるいは液体としてさらにはそのままの形体で添加してもよいが、ポリエステル中の炭酸カルシウムの分散性の点から、グリコールなどの有機溶媒などと適宜、混合したスラリー状あるいは液体状態で添加する方法が好ましい。さらにそれらのスラリー、液体を加熱処理

したのち添加してもよい。

また本発明のポリエステルは製造時に通常用いられるリチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、コバルト、アンチモン、ゲルマニウム、チタン等の金属化合物触媒、酸化防止剤、脱料、發光增白剤、界面活性剤、滑り防止剤などを必要に応じ添加しても構わない。あとは差異公知の方法で混合を行なえばよいが、混合時の真空度が悪化したり、混合時間が長引くとポリマチップの白色度が低下する傾向にあるので好ましくない。また、得られるポリマの極限粘度は0.53~0.75、好ましくは0.55~0.70である。この範囲より小さないと、ポイドの生成を否したり、詰いフィルムとなる。一方、この範囲より大きくなると押出負荷が大きくなったり、延伸時の应力が大きくなり延伸しづらい。このように上記混合によって得られたポリマのチップの白色度は本発明の範囲内となり、微粒子状炭酸カルシウムの分散も良好となる。なお、チップの白色度を80%以上にすることは実質的に難しい。

このチップを120~180℃の温度で1~20時間真空乾燥(100Torr以下が好ましい)して、チップ中の水分含有率を0.05wt%以下、好ましくは0.01wt%以下にする。水分含有率が上記範囲より大きいと溶融押出で得られるフィルムの透明度が低下し易く、ポイドの生成を否したり、詰化したフィルムとなったりする。乾燥したチップを270~300℃に加熱した押出板に供給し、T字型口金よりフィルム状に成形する。この時、得られるフィルムの白さを熟練するために發光増白剤をマスターチップまたは粉体の形で混合添加することは何うさしつかえない。さらにこのフィルムを表面温度30~60℃の冷却ドラムで冷却固化せしめ半延伸シートとした後、80~120℃に加熱した予熱ロール群に通き、輻射伸し、20~30℃のロール群で冷却する。続いて輻射伸したフィルムの両端をクリップで拘束しながらテンダーに通さ50~140℃に加熱された雰囲気中で横延伸する。延伸倍率は粗、細それぞれ2~5倍に延伸するが、その面積倍率(横延伸倍率×横延伸倍率)は6~20倍、

好ましくは9~15倍である。面積比率がこの範囲より小さいとボイドの生成率が少なく、低反射率で白色性が劣り好ましくない。一方、面積比率がこの範囲より大きいと製造性不良(延焼むらや破れ)となり好ましくない。さらにこの二拍送印したフィルムの平面性、寸法安定性等を付与するため、テンター内で150~230°Cの熱風乾燥を行ない、均一に徐冷後空温まで冷やして巻きとる。こうして得られたフィルムのボイド率は本発明の範囲内となる。

このように製造条件を工夫してゆくことによりチップの白色度(α)およびフィルムのボイド率(b)を高い値に維持でき、 $a = 100b + 65$ を満足する本発明フィルムが得られる。

(測定および評価方法)

本発明に用いた測定および評価方法は次の通りである。

(1) チップの白色度

JIS L 1073 の方法に基づいて東洋塑化製カラーマシンで L, a, b 色を測定し次式に

0-クロロフェノールを溶媒として25°Cにて測定した。

(2) ポリマ中の粒子の分散性

ポリマ20gを二枚のカバーガラス間にさみ、265°Cで初期プレス冷却後、開設顕微鏡によって判定した。

○：導電粒子は殆ど観察されない。(本発明の目的範囲である)

△：わずかに導電粒子が観察される。(本発明の目的に達しない)

×：多くの導電粒子が観察される。(本発明の目的に達しない)

(3) フィルムの反射率

日立製分光光度計323型でフィルム厚み200μmの可視光(350~700nm)反射率を測定し判定した。(液化マグネシウム白板の反射率を100%標準とした)

○：可視域における反射率が98%以上。(本発明の目的範囲内で特に好ましい)

○：可視域における反射率が94%以上98%未満。

特開昭63-161029 (4)
より求めた。チップサイズは、径が3mmのガットを長さ4mmにカットしたものを用いた。

$$\text{チップの白色度 } W = 100 - \sqrt{(100-1)^2 + a^2 + b^2}$$

○ボイド率

ASTM-D1505-68 (被覆にはカーヘアタン、重被覆には四塩化炭素を用いた)によってフィルム密度を測定し次式より求めた。

$$\text{ボイド率 } X = 100 - \left(\frac{A}{a} + \frac{B}{b} \right) \times C$$

ここで

A : 添加粒子の濃度 (wt%)

a : 添加粒子の密度 (g/cm³)

微粒子状炭酸カルシウムの濃度は

2.6g/gとした。

B : PETの濃度 (wt%)

D : PETの密度 (g/cm³)

1.393 を用いた。

C : 測定したフィルム密度 (g/cm³)

(3) 極限粘度

(本発明の目的範囲内である)

△：可視域における反射率が91%以上94%未満。
(本発明の目的に達しない)

×：可視域における反射率が91%未満。(本発明の目的に達しない)

(4) フィルムの白色度

JIS L 1074 二段長波4B-3G

(Bは波長450nmの反射率、Gは550nmの反射率を用いた)による白色度と目視により判定した。

○：白色度95%以上。(質感、くすみが全く見られず、本発明の目的範囲内で特に好ましい)

○：白色度92~95%未満。(質感、くすみがほとんど感じられず、本発明の目的範囲内である)

△：白色度88~92%未満。(質感、くすみが感じられ、本発明の目的に達しない)

×：白色度88%未満。(質感、特にくすみが強くなり、本発明の目的に達しない)

特開昭63-161029 (8)

【実施例】

以下、実施例および比較例に基づいて、本発明の一実施形態を説明する。

実施例1～6、比較例1～5

适合および製膜の製造条件を変更して、各種特性を持つフィルム作り、これらのフィルムについて、白色ポリエチレンテレフタレートフィルムとしての品質を評価した。その結果をまとめて表1に示す。これらの結果から、チップの白色度(a)、フィルムのポイド率(b)との関係式 $a = \log b$ を本発明の範囲内に保つと、可視光の反射率が大きく、白色性に優れた白色ポリエチレンテレフタレートフィルムができることがわかる。

No.	チップの 白色度 (%)	フィルムの ポイド率 (%)	反射率		白色度 (%)
			No. 1 No. 2 No. 3 No. 4 No. 5 No. 6	No. 1 No. 2 No. 3 No. 4 No. 5 No. 6	
実施例	1. 70.0 2. 65.5 3. 60.5 4. 54.3 5. 46.1 6. 73.2	10.0 12.5 21.8 18.2 24.5 19.1	70.0 71.0 61.0 68.4 66.4 93.6	62.5 62.2 53.4 57.7 6.0 59.2	62.5 62.2 53.4 57.7 6.0 59.2
比較例	1. 61.5 2. 40.1 3. 22.0 4. 12.1 5. 76.1	10.3 22.0 22.0 12.1 76.1	61.5 40.1 53.3 76.1	62.2 53.4 57.7 6.0	62.2 53.4 57.7 6.0

実施例7

ジメチルテレフタレート85wt部、エチレングリコール60wt部と酢酸カルシウム0.09wt部を触媒として発酵にて成るエステル交換反応を施した後、リン化合物としてポリマに対して0.18wt%となるようトリメチルホスフェート10wt%合算するエチレングリコール母液を添加し、直後に平均粒径1μmの微粒子状炭酸カルシウムをポリマに対して14wt%となるように40wt%エチレングリコールスラリーを添加し、次いで混合触媒として三溴化アンチモン0.93重量部を添加した。

その後、高圧減圧化にて常法にて成る環合反応を行ない極限粘度0.603のポリエチレンテレフタレートを得た。得られたポリマ中の微粒子状炭酸カルシウムの分散性は良好であり、チップの白色度は、65.2%であった。

得られたポリマを十分に真空乾燥した後、これを100重量部、蛍光増白剤“OB-1”(イーストマン社製)を0.03重量部とスピーマキサーで混合後、285℃に加熱した押出機に供給して未述

伸シートとした後、常法により、予熱温度90℃のロール群で3.2倍に拉延伸し、30℃のロール群で冷却したのち、両端をクリップで把持しながらセンターに入射して、予熱温度95℃で3.2倍に拉延伸し、220℃で熱固定して、厚さ200μmのフィルムを得た。得られたフィルムのポイド率は15%であり、反射率が大きく、白色性に優れていた。

実施例8

極限粘度0.71のPET粉体を十分に真空乾燥した後、これを100重量部、トリメチルホスフェート0.8重量部、平均粒径が1.2μmの微粒子状炭酸カルシウム(天然品)をPETに対して20wt%として、これらをスピーマキサーで十分混合した後、285℃に加熱した押出機に供給して、7mmのロッドより押出し、水冷で急冷し、カッティング、チップ化したポリマを得た。得られたポリマ中の微粒子状炭酸カルシウムの分散性は良好であり、チップの白色度は60%であった。このチップを実施例7と同様の手順で製膜し厚さ200μmのフィルムを得た。得られたフィルムのポイド率は18%で

あつた。本フィルムは、反射率が大きく、質感、くすみが沿ど感じられず良好であった。

实施例9

ポリマに対するトリメチルホスフェートの濃度を0.04wt%とする以外は実施例7と同様の方法でポリエチレンテレフタレートを得た。ポリマ中には黄緑色状快感カルシウムの凝集は殆どなかった。また、チップの白色度は54%であった。このポリマを延伸倍率3.4×3.6倍に延伸する以外は実施例7と同様の手段で製膜し厚さ200μmのフィルムを得た。得られたフィルムのポイド率は20%であった。本フィルムは反射率が大きく、質味、くすみが殆ど感じられず良好であった。

比較例 6

実施例9と同様の手段で得たポリマー(チップの白色度54%)を実施例7と同様の手段で製造し、厚さ200μmのフィルムを得た。得られたフィルムのポイド率は14%であった。本フィルムは既剖半がやや軽く、苦味、くすみがあった。

實驗例 10、比較例 7~10

特丽丽63-161029 (8)

各種無機粒子の性状と炭酸鉄およびリン化合物の量を変更する以外は実験例7と同様の手段で厚さ200μのフィルムを作り評価した。その結果をまとめて表2に示す。

No.	名子	モデルキスラードの値		実験	
		速さ	運動量(m/s)	分離率	剥離
天保用	10 銀原子状四輪カルクウム	1.3	0.15	0	0
天保用	7 銀化チタン	7	0.03	x	x
天保用	8	1.4	*	x	x
天保用	9 銀バリウム	14	0.02	x	x
天保用	10	2.0	0.02	x	x

〔光明の効果〕

本発明は、PETに多量の微粒子状炭酸カルシウムを含有させるに当たり、得られるチップの白色度とフィルムのボイド率との間係元 $\lambda = 100$ dが特定範囲にある白色ポリエチレンテレフタレートフィルムとしたので、次のことを得た効果を有するものである。

(イ) 従来得られなかつた可視光の高反射率フィルムが得られる。

(口) 贅味、くすみのない白色性の高いフィルムが得られる。

かくして得られた本発明の白色ポリエチレンテレフタレートフィルムは、光線反射率が高く白色性に優れているため、X線着感紙を始め、白板、カード、印刷紙、ラベル、表示板などの基材として好ましく用いられる。

特許出版人　　宝　　株式会社